



Amt  
für Erfindungs-  
und Patentwesen

# PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

## 36206

Zusatzpatent zum Patent: —

Kl.: 12 o, 21

Anmeldetag: 23. XII. 1961 (WP 12 o/77 448)

Priorität: —

IPK.: C 07 c 3

Ausgabetag: 25. V. 1965

DK.:

Erfinder:

Dr. Walter Feldheim, Potsdam-Rehbrücke  
Rudi Klotzsch, Halle/S.

Inhaber:

Fa. Pharnasan Günter Neugebauer & Co. OHG.,  
Halle/Saale

### Verfahren zur Herstellung eines Linolsäurekonzentrates aus Pflanzenöl

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Linolsäurekonzentrates aus Pflanzenöl.

Die bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von Linolsäurekonzentrat beruhen auf einer Trennung des gesättigten und des ungesättigten Anteiles des Öles über die Harnstoffkomplexe. Hierbei fallen die gesättigten Fettsäuren als schwer lösliche Harnstoffkomplexe aus, während die ungesättigten in Lösung bleiben. Nach Abtrennung des Komplexes und nach Entfernung des überschüssigen Harnstoffes sowie des Lösungsmittels kann das gefärbte Linolsäurekonzentrat durch Destillation gereinigt werden.

Diesem Verfahren haften verschiedene Nachteile an. Sie bestehen darin, daß bei unterschiedlicher Zusammensetzung des Pflanzenöles die zugesetzten Lösungsmittel und die Harnstoffmenge variiert werden müssen, um eine beträchtliche Ausbeute zu erhalten.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, diese Nachteile zu vermeiden. Insbesondere wird dabei angestrebt, das Verfahren so zu führen, daß auch bei unterschiedlichem Ausgangsmaterial es im wesentlichen das Gleiche bleibt. Dadurch wird eine bedeutende Vereinfachung bei der industriellen Fertigung erzielt.

Gleichzeitig soll erreicht werden, daß das Endprodukt in farblosem Zustande anfällt, ohne daß dazu ein besonderer Verfahrensschritt erforderlich ist.

Zur Erreichung dieses Zieles wird erfindungsgemäß bei der Herstellung eines Linolsäurekonzentrates aus Pflanzenöl nach der Verseifung des Öles eine Freiset-

2

zung der Fettsäure-Komponenten des Öles mit Hilfe von Ionenaustauschern in alkoholischer Lösung durchgeführt.

5 Beispiel:

In einem 2½-l-Sulfierkolben mit Rührwerk werden 400 ml Maiskeimöl in 600 ml Äthylalkohol (mit Benzin vergällt) bei 40 °C gelöst. Nach dem Abkühlen werden 68 g Kaliumhydroxid, in 200 ml Äthanol (vergällt mit Benzin) gelöst, zugesetzt. Die Lösung wird 12 Stunden bei 40 °C unter Rühren nachverseift. Anschließend wird die alkoholische Lösung in einem Ionenaustauscher (Abmessung der Säule: 25 cm Höhe und 8 cm Durchmesser, die Austauschermenge reicht für den beschriebenen Ansatz aus), der mit Wofatit „F“ (Handelsbezeichnung für Ionenaustauscherharz aus VEB Farbenfabrik Wolfen) beschickt wurde, von den Alkalibestandteilen befreit. Nach Passieren der Säule wird das Lösungsmittel (Äthanol mit Benzin vergällt) im Wasserstrahlpumpen-Vakuum unter guter Kühlung entfernt. Der anfallende Alkohol kann wieder in das Verfahren zurückgeführt werden. Der braune ölige Rückstand wird in einer Vakuumdestillationsanlage bei einem Vakuum von mindestens 1 mm, normalerweise aber bei einem Vakuum von 10<sup>-3</sup> Torr destilliert. Der Vorlauf und der Rückstand werden verworfen. Die bei 195 bis 205 °C und 1 mm Quecksilbersäule übergehende farblose Fraktion ist das gewünschte Linolsäurepräparat.

30 Bei der Durchführung des Verfahrens muß der ver-

BEST AVAILABLE COPY

wendete Ionenaustauscher nach folgender Vorschrift konstruiert werden: Er wird mit Äthanol 8 Stunden vorgequollen, in die Säule eingeschwemmt und mit Alkohol bis zur Farblosigkeit des abfließenden Alkohols vorgewaschen. Das Harz wird mit 70%iger wäßriger Salzsäure bis zur sauren Reaktion der abfließenden Lösung aktiviert. Danach wird erneut mit 50%igem Alkohol und dann mit 95%igem Alkohol nachgewaschen. Es kann mit Benzin vergälltem Alkohol gearbeitet werden.

Hinsichtlich der Darstellung im technischen Maßstab wird vorgeschlagen, wie folgt zu arbeiten: Ein 20facher Ansatz wird in 32 l Hängegefäßen verarbeitet. Die Lösung ist 8 Stunden zu rühren. Danach wird in ein darunter angebrachtes Hängegefäß abgelassen und durch eine Warmwasserheizschlange bei 40 °C nochmals vier Stunden unter Stickstoffschutz nachverseift. Die Seifenlösung wird aus dem unteren Hängegefäß durch ein Rohrleitungssystem auf die entsprechend vergrößerten Ionenaustauschersäulen (Höhe etwa 2 m, Durchmesser etwa 10 cm) gepumpt und nach dem Passieren der Säule in ein Vorratsgefäß für die Destillation, die sofort im Anschluß daran durchgeführt werden soll, gebracht.

Nach Passieren der Austauschersäulen muß erst ausgesalzen werden, damit eine Trennung des Öles vom Wasser erfolgt. Das dabei oben schwimmende Öl wird von Oxydationsprodukten durch zentrifugieren (1 h bei 3600 U/min) getrennt. Man erhält ein rotes, klares Öl, das anschließend destilliert wird.

Für den Fall, daß das Konzentrat noch schwach gelb gefärbt ist, wird eine zweite Destillation empfohlen. Die Destillation ist unter den bei der Fettsäuredestillation üblichen Bedingungen, also unter Verwendung

einer kurzen Raschigkolonne durchzuführen. Die nach der Destillation erhaltene Hauptfraktion enthält noch gesättigte Fettsäuren, die nach einiger Zeit ausfallen. Die Abtrennung dieser Säuren erfolgt dadurch, daß das frisch destillierte Konzentrat auf minus 3 °C gebracht wird und in vorgekühlten Zentrifugengläsern die festen Bestandteile abgetrennt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Temperatur des Öles nicht über plus 2 °C ansteigt.

Das Endprodukt ist ein farbloses Öl, besitzt eine Jodzahl um 150 und einen Schmelzpunkt von -5 °C ( $\pm 0,5$  °C).

Für das Endprodukt ergeben sich u. a. folgende Anwendungsmöglichkeiten:

a) in der pharmazeutischen Industrie ist geplant, ein Präparat für die Geriatrie zu entwickeln, bei dem als Ausgangssubstanz und Lösungsvermittler für die anderen Substanzen ein Konzentrat aus essentiellen Fettsäuren verwendet werden soll.

b) in der kosmetischen Industrie soll es Verwendung finden für die Einarbeitung insbesondere in helle Hautcremes. Dazu ist es wegen seiner Farblosigkeit sehr gut geeignet. Es ergibt sich dabei die Möglichkeit, Cremes mit einem Gehalt an essentiellen Fettsäuren — dem sog. Hautvitamin F — herzustellen.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung eines Linolsäurekonzentrates aus Pflanzenöl, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Verseifung des Öles eine Freisetzung der Fettsäurekomponenten des Öles mit Hilfe von Ionenaustauschern in alkoholischer Lösung durchgeführt wird.

PATENT SPECIFICATION 36206

Filing Date: 23.XII.1961

5

Issuance Date: 25.V.1965

Inventor: Dr. Walter Feldheim,    Proprieter: Pharmason  
Potsdam-Reinbrücke Rudi            Gunter Neugebauer &  
Klotzsch, Halle/S.                   Co.OHG, Halle/Saale

Process for the preparation of a linoleic acid  
concentrate from vegetable oil

10    The invention relates to a process for the preparation  
of a linoleic acid concentrate from vegetable oil

15    The processes known hitherto for obtaining linoleic  
acid concentrate are based on a separation of the  
saturated and unsaturated fractions of the oil via the  
urea complexes. In these processes, the saturated fatty  
acids precipitate out as sparingly soluble urea  
complexes while the unsaturated ones remain in  
20    solution. After separating off the complex and after  
removing the excess urea and the solvent, the coloured  
linoleic acid concentrate can be purified by  
distillation.

25    These processes have various disadvantages. These are  
that, as the composition of the vegetable oil varies,  
the added solvent and the amount of urea have to be  
varied in order to obtain a considerable yield.

30    The aim of the present invention is then to avoid these  
disadvantages. In particular, it is desired to carry  
out the process such that even if the starting material  
varies it remains essentially the same. In so doing, a  
significant simplification in the case of industrial  
manufacture is achieved.

At the same time, the aim is that the end product be

precipitated in a colourless state without a particular process step being required for this.

To achieve this aim, according to the invention, during the preparation of a linoleic acid concentrate from vegetable oil, following saponification of the oil, a release of the fatty acid components of the oil with the help of ion exchangers in alcohol solution is carried out.

10 Example:

In a 2 1/2 litre sulfonation flask with stirrer, 400 ml of maize germ oil are dissolved in 600 ml of ethyl alcohol (denatured with benzene) at 40°C. After cooling, 68 g of potassium hydroxide, dissolved in 15 200 ml of ethynol (denatured with benzene), are added. The solution is then saponified for 12 hours at 40°C with stirring. The alcoholic solution is then freed from the alkali constituents in an ion exchanger (column dimensions: 25 cm in height and 8 cm diameter, 20 the amount of exchanger suffices for the described mixture), which has been charged with Wofatit "F" (trade name of ion exchanger resin from VEB Farbenfabrik Wolfen). After passing through the column, the solvent (ethanol denatured with benzene) is removed 25 in the water jet pump vacuum with thorough cooling. The alcohol produced can be returned again to the process. The brown oily residue is distilled in a vacuum distillation plant at a reduced pressure of at least 1 mm, but normally at a reduced pressure of  $10^{-3}$  torr. 30 The forerunnings and the residue are discarded. The colourless fraction passing over at 195 to 205°C and 1 mm mercury column is the desired linoleic acid preparation.

When carrying out the process, the ionic exchanger used 35 must be constructed according to the following procedure: it is preswollen with ethanol for 8 hours, washed into the column and prewashed with alcohol until the alcohol flowing away is colourless. The resin is

activated with 7% strength aqueous hydrochloric acid until the solution flowing away has an acidic reaction. It is then washed again with 50% strength alcohol and then with 95% strength alcohol. Alcohol denatured with  
5 benzine can be used.

With regard to preparation on an industrial scale it is proposed to work as follows: a 20-fold mixture is processed in 32 l suspended vessels. The solution is stirred for 8 hours. It is then discharged into a  
10 suspended vessel attached below and then saponified again by means of a warm-water heating coil at 40°C for 4 hours with nitrogen protection. The soap solution is pumped out of the lower suspended vessel through a pipeline system to the correspondingly enlarged ion  
15 exchanger columns (height about 2 m, diameter about 10 cm) and, after passing through the column, conveyed to a storage vessel for the distillation, which should then be carried out immediately.

After passing through the exchanger columns, salting-  
20 out must first be carried out so that the oil is separated from the water. The oil swimming at the top is separated from oxidation products by centrifugation (1 h at 3 600 rpm). This gives a red, clear oil which is then distilled.

If the concentrate is still slightly yellow in colour, a second distillation is recommended. The distillation should be carried out under the conditions customary for the fatty acid distillation, i.e. using a short Raschig column. The main fraction obtained following  
30 distillation still comprises saturated fatty acids which precipitate out after a certain time. These acids are separated off by bringing the freshly distilled concentrate to minus 3° and removing the solid constituents in prechilled centrifuge tubes. It  
35 should be ensured here that the temperature of the oil does not exceed plus 2°C.

The end product is a colourless oil, has an iodine number around 150 and a melting point of -5°C

( $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ).

The following applications are possible for the end product:

- 5 a) in the pharmaceutical industry it is planned to develop a preparation for geriatrics in which a concentrate of essential fatty acids is to be used as starting substance and solubility promoter for the other substances,
- 10 b) in the cosmetics industry it is to be used for incorporation in particular into pale skin creams. Due to its colourless nature, it is very well suited to this. This gives rise to the possibility of preparing creams with a content of essential fatty acids - the so-called skin vitamin F.

**Patent claim**

Process for the preparation of a linoleic acid concentrate from vegetable oil, characterized in that,  
5 following the saponification of the oil, a release of the fatty acid components of the oil using ion exchangers in alcoholic solution is carried out.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**